

Anotace disertační práce

Disertační práce s názvem „Spalování energetického hnědého uhlí a technického alternativního paliva ve fluidním ohništi“ se zabývá studiem a analýzou chování popelovin s ohledem na stopové množství těžkých kovů vznikajících při kombinovaném spalování energetického hnědého uhlí a tuhého alternativního paliva TAP ve fluidním ohništi za účelem rozšíření spektra paliv určených pro výrobu elektrické energie se současnou minimalizací škodlivých tuhých a plyných emisí.

Na závěr je celkově zhodnoceno chování majoritních a minoritních prvků při spalování energetického hnědého uhlí a alternativního paliva.

Annotaton of Dissertation Thesis

The dissertation thesis called " Combustion energy brown coal with waste alternative fuel in fluidised – bed power station. The work studying and analyzing the behavior of ash with respect to the trace amounts of heavy metals due to the combined combustion of coal power and waste alternative fuels TAP in fluidized – bed power station. The work was to extended the spectrum fuel for electricity generation while minimizing the harmful particulate and gaseous emissions.

The overall assessment of the behavior of major and minor elements during coal combustion energy and waste alternative fuel in conclusion.

Obsah

1. ÚVOD	4
2. ZHODNOCENÍ POZNATKŮ V DANÉ OBLASTI V SOUČASNÉM STAVU	5
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	7
3.1 Dílčí cíle disertační práce	7
Teoretická část	8
4. SPALOVÁNÍ VE FLUIDNÍM LOŽI	8
4.1 Spalování biomasy a odpadu ve fluidním loži	9
4.1.1 Vlastnosti kalů jako paliva	9
4.1.2 Současný stav spalování kalů	10
4.1.3 Tvorba popele při spalování biomasy a odpadu ve fluidním loži	12
4.1.4 Alkal. reakce a jevy zanesení/koroze pro spalování biomasy ve fluidním loži	12
4.1.5 Mechanismy aglomerace v loži při spalování biomasy	13
4.1.6 Rozpad toxických stop. kovů při spalování biomasy/odpadu ve fluidním loži	14
4.2 MECH. OVLIVŇUJÍCÍ REDISTRIBUCI TĚŽKÝCH KOVŮ V PRODUKTECH SPALOVÁNÍ	15
4.2.1 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů v produktech spalování	16
4.2.2 Typ kotle	16
Praktická část	17
5. SPALOVACÍ ZAŘÍZENÍ, PARAMETRY SPALOVÁNÍ	17
5.1 Parametry spalovacích zařízení	17
6. ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ	18
6.1 Příprava vzorků hnědého uhlí	20
6.2 Příprava vzorků ložového popele a úletového popílku	20
6.3 Příprava vzorků technického alternativního paliva	20
7. MĚŘICÍ PŘÍSTROJE, METODY MĚŘENÍ	21
7.1 Výpočet reakční kinetiky – Termogravimetrická analýza (TGA)	21
7.2 Studium ložového a úletového popele, prvkové složení - Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)	24
7.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	24
7.4 Zkoumání struktury vzorků – Elektronový mikroskop	25
7.5 Stanovení pórovitosti - Rtuťový porozimetr	28
8. SHRNUTÍ	29

Seznam použitého značení:

BFB	- bubbling fluidized bed – stacionární fluidní vrstva
BFBC	- bubbling fluid. bed combustion – stacionární fluidní spalování
CaO	- oxid vápenatý
CaSO ₄	- síran vápenatý
CFB	- circulating fluidized bed – cirkulující fluidní vrstva
CFBC	- circulating fluidized bed – cirkulující fluidní spalování
CO	- oxid uhelnatý
CO ₂	- oxid uhličitý
ČOV	- čistírna odpadních vod
FBC	- fluid bed combustion – atmosférické fluidní spalování
Fe ₂ O ₃	- oxid železitý
FGD	- flue gas desulfurization – odsířování spalin
HCl	- kyselina chlorovodíková
CH ₄	- metan
MgO	- oxid hořečnatý
MnCO ₃	- uhličitan manganatý
N ₂ O	- oxid dusný
NO	- oxid dusnatý
NO _x	- oxidy dusíku
Pb CO ₃	- cerusit
PFBC	- pressurezed fluid bed combustion
SCR	- selective catalytic reduction – selektivní katalytická redukce
SNCR	- selective non catalytic red. – selektivní nekatalytická redukce
SO ₂	- oxid siřičitý
TAP	- technické alternativní palivo
TiO ₂	- oxid titaničitý
Zn CO ₃	- oxid zinečnatý

1. ÚVOD

Cílem disertační práce je studie chování popela s ohledem na stopové množství těžkých kovů vznikajících při spoluspalování energetického hnědého uhlí odpadů ve fluidním kotli.

Byla prováděna za účelem rozšíření spektra paliv určených k výrobě elektrické energie a k hodnocení dopadů při spoluspalování uhlí a odpadů na životní prostředí.

Několik výzkumných projektů prokázalo, že při spalování uhlí dochází k interakci anorganických složek odpadů a složek uhlí, což nese s sebou řadu důsledků ekonomických, ryze technických (provozních), ale i velmi závažných důsledků ekologických.

Hlavním zájmem, v poslední době, je tedy studie chování popela, důležitá k posouzení technických důvodů omezujících využití těchto nekonvenčních paliv a jako důležitý prvek pro posuzování potenciálních rizik ve fluidních kotlech.

Zejména se jedná o zkoumání toxických stopových prvků a jejich příslušných koncentrací jako (např. Cu, Pb, Zn, Cd).

Disertační práce rozšíří současné znalosti o popelu a jeho souvisejících vlastnostech při spoluspalování těchto paliv, jejichž jednotlivé spalovací fáze nejsou podobného charakteru. Rozdíly mezi fyzikálními vlastnostmi paliv může vést k překrývání fází hoření, a to může mít vliv na rozložení teplot ve fluidní vrstvě, na stabilní provoz fluidního kotle a tvorbu plynných a tuhých emisí škodlivin.

Zvláštní důraz bude kladen na srovnání experimentálních studií a pokusů s teoretickými znalostmi.

2. ZHODNOCENÍ POZNATKŮ V DANÉ OBLASTI V SOUČASNÉM STAVU

Spoluspalování uhlí a odpadu

Jednou z realistických možností, která přispívá k plnění Kyotského protokolu a zavazuje Evropskou unii dosáhnout celkového snížení emisí skleníkových plynů během let 2008 až 2012 o 8 % ve srovnání s úrovní devadesátých let, je náhrada fosilních paliv nízkouhlíkovými palivy pro účely výroby energie.

Využití biomasy a odpadu odvozeného z biomasy (bio-odpad) zajišťující částečnou náhradu fosilních paliv má možnost být CO₂ neutrální.

Získávání energie z odpadu různého původu, např. průmyslového nebo zemědělského, se také stalo obecně přijatou alternativou vedle likvidace nebo spalování. Přeměna odpadu na energii získává stále více pozornosti, protože náklady na skládkování a ekologické uvědomění stoupají a současně ubývá prostoru na skládkování odpadu, zvláště v hustě obydlených oblastech. Spolu se skládkovými emisemi CO₂ a CH₄, potenciálního znečišťování podzemních vod, zmenšování prostoru pro skládkování to vedlo k politice a legislativě zvýšit opětovné využití a recyklaci odpadu. Připravovaná legislativa v EU zakáže skládkování odpadu, který obsahuje energii. V České republice v rámci Opatření nakládání s komunálním odpadem bude zakázáno skládkovat jakýkoli organický materiál. Velké množství a nízká cena bio-odpadu naznačuje, že výroba energie bude realistickou metodou likvidace.

Koncepce kombinovaného spalování odpadu je relativně nová. Vzhledem na spoléhání na dovezené energetické zdroje (Zelená zpráva o zajištění dodávky energie, 2000), nedávný zájem projevovaný Evropským společenstvím na využití odpadů nebo věnovaný palivům z biomasy jako strategie na snížení emisí skleníkových plynů vedl k dalšímu uvědomění hodnoty kombinovaného spalování.

Kombinované spalování odpadu se považuje za ekologicky vhodný, ekonomický přístup jak k likvidaci odpadu, tak k výrobě energie.

Kombinované spalování je již ekonomickou volbou, protože není nutné budovat vhodná zařízení; potřebné zařízení na manipulaci a spalování fosilních paliv – zvláště uhlí – může být snadno upraveno pro příjem odpadů.

V současnosti v mnoha státech Evropské unie je vnímána výstavba nových zařízení na spalování biomasy/odpadu s velmi vysokými investicemi jako proveditelná volba pouze ve střednědobém nebo dlouhodobém horizontu.

Úvahy politické povahy, jako jsou předpisy na kontrolu znečišťování a pravidla na minimalizaci odpadu a ekonomiku se stávají kritickými faktory při výběru odpadu a množství odpadu, který má být spalován. Například dostupnost určitého dopadu v určitém regionu je primárním ekonomickým faktorem ovlivňujícím cenu paliva a dopravu paliva.

Kotle s fluidním ložem nabídl dosud proveditelné technologické řešení pro energetické využití tohoto materiálu, protože se dobře hodí pro spalování mokrého a nehomogenního materiálu, zvláště proto, že hmota horkého materiálu lože je velká vzhledem k hmotě hořícího paliva. Nízká a dobře řízená teplota spalování může vést k nízkým emisím NO_x a efektivnímu zachycování síry. Nicméně se stále objevuje řada nevyřešených otázek, na které se budu snažit odpovědět v dalším částech práce.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je studium a analýza chování popelovin s ohledem na stopové množství těžkých kovů vznikajících při kombinovaném spalování energetického hnědého uhlí a tuhého alternativního paliva TAP ve fluidním ohništi za účelem rozšíření spektra paliv určených pro výrobu elektrické energie se současnou minimalizací škodlivých tuhých a plyných emisí.

Disertační práce se zaměří na chování popelovin během vlastního procesu spalování, kde rozdílné fyzikální vlastnosti paliv ovlivňují průběhy teplot ve fluidní vrstvě a překrývání fází hoření, což může ovlivnit stabilní provoz fluidního kotle.

3.1 Dílčí cíle disertační práce

- Přehled současného stavu problematiky a z toho vyplývající doporučení pro řešení disertační práce
- Mechanismy ovlivňující redistribuci těžkých kovů v produktech spalování.
- Analýza lóžového a úletového popele rentgenovou fluorescenční spektrometrií
- Studium struktury zrn a distribuce pórů uhlí , lóžového popele a nedopalu metodou SEM mikroskopie.
- Určení morfologie vzorků metodou elektronové mikroskopie a rentgenové difrakce, vlastnosti se charakterizují termogravimetrií
- Určení fázové analýzy minerálních fází uhlí a tuhého alternativního paliva rentgenovou práškovou difrakcí
- Distribuce prvků při spalování hnědého uhlí ve fluidním ohništi
- Distribuce prvků při kombinovaném spalování směsi hnědého uhlí a TAP ve fluidním ohništi.

4. SPALOVÁNÍ VE FLUIDNÍM LOŽI

Po rozsáhlých zdokonaleních v posledních několika desetiletích je dnes spalování ve fluidním loži (FBC) komerční technologií spalování. V procesu spalování ve fluidním loži proudí primární spalovací vzduch nahoru ve spalovací komoře dostatečně velkou rychlostí, aby bylo dosaženo fluidizace pevných částic v proudu tak, aby nebyly stahovány gravitací dolů. Když se pokles tlaku rovná váze lože na jednotku plochy, lože je „suspendováno“ a dále stoupá rychlost toku a přestává významně ovlivňovat pokles tlaku.

Obvykle je rychlost proudu vzduchu významně vyšší než minimální rychlost potřebná pro fluidizaci pevných částic. Proudění plynu, vyšší v porovnání se začátkem fluidizace, zajišťuje intenzivní promíchání a směšování lože. To podněcuje oddělování mezi většími částicemi (které klesnou zpět a zůstanou vespodu) a jemnějšími (které se případně vyplaví ven ze spalovací komory). Dva základní způsoby jsou systémy probublávání a cirkulace fluidního lože (spalování), které jsou uváděny pod zkratkami BFBC a CFBC.

V typickém provozním režimu BFBC prostor nad ložem (nazývaný „výška nad hladinou“) zajišťuje rozsáhlý prostor pro padání částic s menší konečnou rychlostí usazování než je plošná rychlost plynu. Jestliže rychlost proudění plynu dále stoupá, vyplavování se může stát těžším, až se rozdíl mezi ložem a výškou nad hladinou rozplyne a celá spalovací komora se vyplní silně pohyblivým ložem s vyplavujícími částicemi. Tento způsob operace vyžaduje horký, velký cyklon umístěný po proudu spalovací komory, který může recirkulovat částice větší než je průměr výřezu cyklonu zpět do lože na udržení teploty lože. Jemnější částice jsou uvolňovány s popílkem jako polétavý popílek. To je princip operace pro CBFC.

V průmyslových zařízeních je rychlost pro reaktory CFBC v rozsahu 5-6 m/s, pro reaktory BFBC je to obvykle 1-2 m/s (Anthony, 1995b) [7].

Pevná zásoba se obvykle skládá z křemene nebo přírodního písku a popele vznikajících z paliva jako samostatných částic nebo ulpívajících na částicích písku a sorbentů jako vápenec. Zásoba lože se pravidelně odstraňuje, aby byl udržován konstantní pokles tlaku v loži (obvykle 5-15 kPa). Tato pevná zásoba tvoří „spodní popel“ extrahovaný ze spodní části lože.

Obvykle provozní teplota (teplota lože) reaktoru FBC činí 800-880 °C. Lóžové částice absorbují teplo uvolňované během spalování a šíří ho v peci konvekci a sáláním. Základní důvod pro nízkou teplotu je optimální záchyt síry: jestliže záchyt síry má zabránit příliš vysokým emisím SO_2 , do spalovací komory se typicky vkládají částice vápence nebo dolomitu, které kalcinují a potom ustalují SO_2 v rozsahu teplot 800-900 °C, který reaguje a vytváří CaSO_4 (Liang et al, 1991) [86]. Tento nízkoteplotní rozsah vede k omezenému změkčování popele; další výhodou také je, že se téměř nevytváří žádný tepelný NO_x .

4.1 Spalování biomasy a odpadu ve fluidním loži

Technologie spalování ve fluidním loži umožňuje velkou flexibilitu paliv. Vzhledem ke skutečnosti, že palivo se nachází ve spalovací komoře v nízkých procentech s ohledem na celkovou pevnou zásobu a proto se spaluje ve hmotě tepelně inertního lóžového materiálu, v praxi jsou různé druhy pevných, kapalných a plyných paliv spalovány v podmínkách FBC. Prostřednictvím kotlů FBC mohou být odpady spalovány efektivněji při nižších teplotách než u klasických technologií (Anthony, 1995b) [7].

Úspěch technologie FBC na rozpad zvláštních odpadů souvisí s vysoce isothermickými podmínkami a vyšším stupněm směšování ve srovnání s ostatními spalovacími systémy: Intenzivní pohyb fluidního lože umožňuje spalovat velký rozsah paliv o různé velikosti.

4.1.1 Vlastnosti kalů jako paliva

Složení těchto odpadů se obvykle mění v závislosti na použití druhu materiálu a počtu a typu stupňů čištění a třídění. Pro účely výroby energie není ekonomicky realizovatelné využívat odděleně toky odpadu, protože je typické, že jsou smíchány dohromady. To činí charakteristiku vlastností paliva mnohem složitější.

4.1.2 Tvorba popele při spalování biomasy a odpadu ve fluidním loži

Chování složek produkujících popel při spalování se stalo jednou oblastí, na kterou se soustřeďuje vývoj a optimalizace technologie FBC.

Problémy s popelem vznikají z tendence některých popelů ulpívat na povrchu (Raask, 1985; Anthony et al, 1995a; Baxter et al, 1998) [7,13]; růst ukládání popela na plochách tepelných výměníků (struskování ve spalovací komoře a nečistoty v konvekčních proudech) způsobují snížení přenosu tepla a přispívají ke korozi materiálu výměníků).

Aglomerace lože může snížit přenos tepla v loži s následkem snížení účinnosti kotle a v nejhorším případě k defluidizaci a neplánované odstávce (Salour et al, 1993; Skrifvars et al, 1997; Grubor et al., 1995; Lin et al, 1997; Manzoori, 1994; Natarajan et al, 1998)[123, 138, 53, 80, 91, 99]. Při defluidizaci proud plynu už nestačí zadržet nové narostlé částice.

V kotlích konstruovaných pro spalování uhlí může vzájemná reakce, ke které dochází během spalovacího procesu mezi anorganickými složkami biomasy a odpadními palivy s uhelným popelem, způsobit provozní poruchy; protože to z technických důvodů může omezit využití těchto netradičních paliv, je velmi důležité vyhodnotit možné riziko u kotlů s fluidním ložem v souvislosti s ukládáním popela na výměníku tepla a aglomeraci lože. Kaly jsou neobvyklé palivo a provoz kotle může být narušen problémem popela.

Výzkumy týkající se chování popela při kombinovaném spalování biomasy/popela následovaly chronologicky studie vztahující se na spalování uhlí, které byly provedeny v posledních desetiletích (Quann a Sarofim, 1982) [129].

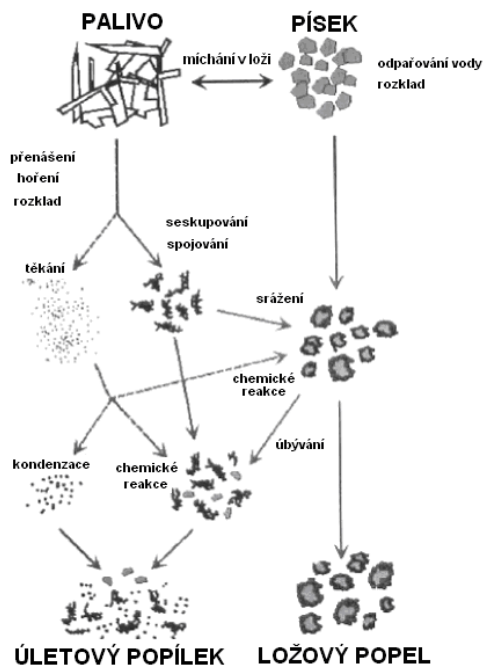
Jedna klasifikace popelotvorných kovů je, že mohou být chemicky vázány na mřížku organického paliva (vlastní minerální složka) nebo rozptýleny jako minerální krystality (obsažená minerální složka, typicky hliníko-křemičitany, uhličitany, sirníky) nebo jako zcela zevní a zřetelné částice z těch, které obsahují spalitelnou část (vyloučená minerální složka). Uhlí vysokých tříd obsahují většinu popelotvorných druhů jako minerály jako jsou křemičitany, uhličitany, sirníky a kysličníky.

V uhlí nižší výhřevnosti (jako lignit) a palivech biomasy jsou anorganické složky obecně napojovány na organický materiál, jehož podíl stoupá s klesající třídou paliva v důsledku zvýšeného obsahu kyslíku (Raask, 1985; Nordin, 1994) [114, 102].

Spalování ve fluidním loži je charakterizováno nižšími teplotami, větší velikostí částic a delšími rezidenčními časy než spalování práškového paliva, u něhož se očekává, že má silný vliv na chování popela.

Lind a kol. vyvinuli mechanický model pro tvorbu popela během hoření biomasy (Lind et al. (1998) [80]. Schéma tohoto modelu je znázorněno na obr. č. 1

Tvorba popela je předmětem chemického a fyzikálního procesu, kterým palivo prochází během spalovacího procesu.



Obr. 1: Model tvorby popela při spalování ve fluidním loži (Lind, 1999) [86].

Mechanismy tvorby popela jsou obvykle rozděleny do dvou skupin:

- tvorba zbytkového popela (prostřednictvím shlukování)
- tvorba jemných částic (prostřednictvím těkavosti/kondenzace)

4.1.3 Alkalické reakce a jevy zanesení/koroze pro spalování biomasy ve fluidním loži

V závislosti na specifických provozních parametrech spalování a na skladbu popela, mohou částice popela vzniklé během spalování přilnout na trubky výměníku tepla na stěny pece a ve spalinovém kanálu. Jestliže naroste silná vrstva částic na tepelném výměníku, sníží se přenos tepla ze spalín do membránové stěny a tak se sníží účinnost kotle. Používá se ofuk sazí na odloučení vrstvy částic z potrubí, ale jestliže naroste silná a lepkavá, nelze ji odstranit běžnými prostředky.

Sub-mikronové (aerosolové) částice poléťavého popílku s vysokým obsahem Cl mají tendenci vytvářet korozivní usazeniny na přehřívacích (Valmari, 2000) [154]. Horké teplosměnné plochy přehříváku jsou citlivé na korozi Cl při $T > 470\text{ }^{\circ}\text{C}$, což znamená, že ukládání Cl je rizikem pro elektrárny s vysokými parametry páry. Malé částice se obvykle více obohacují než větší částice ve vodě rozpustných alkalických chloridů (Valmari et al., 1999a) [154]. Tyto chloridy se částečně přeměňují kondenzací na nejmenější částice.

4.1.4 Chování Cl během spalování: vliv přísad založených na Al

Vzájemné reakce alkalických chloridů s některými z hlavních popelotvorných prvků (Si, Al) mohou ovlivnit osud chlóru uvnitř kotle s fluidním ložem, ovlivněním jeho dělení mezi plyn a pevné fáze. Reakce mezi alkalickými chloridy a hliníkovými křemičitany mohou uvolňovat HCl podle následujících mechanismů (Scandrett et al, 1984 [130]; Jeffers et al, 1999 [66], Punjak et al, 1988) [110]

4.1.5 Mechanismy aglomerace v loži při spalování biomasy

Jak bylo popsáno dříve, v přítomnosti lóžového materiálu by se snadno uvolněné popelotvorné kondenzovaly na povrch částic lože než by vytvářely kapky submikronové velikosti nebo přímo ve spalinách. Tato kondenzace umožňuje vznik povlaku na povrchu lože. U některých paliv, jako jsou uhlí nízkých tříd, povlak může být v důsledku přechodu popela na povrch losových částic střetem mezi pískem a hořícími částicemi dřevěného uhlí (Manzoori, 1994) [91].

Provozováním kombinovaného spalování s biomasou se mechanismus viskózního proudu považuje se dominantní. Počátek spékání je v důsledku vytvoření kapalné fáze z komponentů nejnižšího bodu tání. K vzájemné reakci typicky dochází mezi alkáliemi a alkalickou zeminou s jinými přítomnými minerály. Lepivá účinnost částic popela se významně zvyšuje při teplotě v důsledku zvýšení vazkosti roztavené fáze popela.

Při kombinovaném hoření biomasy s uhlím její tendence ke spékání s lóžovým materiálem se mohou zmírnit, protože složení popela v loži se může měnit s vyššími teplotami tavení. Lin et al. (1999) pozoroval tento jev, když bylo spalováno uhlí a sláma v malém reaktoru BFB, ale při teplotách v loži do 800 °C. Řízení aglomerace v loži a významné snížení jevu aglomerace bylo získáno během průmyslových zkoušek, kdy dřevo a rýžová sláma byly smíseny dohromady (Salour et al, 1999) při teplotách nižších než 800 °C.

Hliníko-křemičitanové materiály (které jsou obvykle přítomny v uhlích) se chovají jako sorbenty pro palivo biomasy jako jsou sláma a kůra, proto zmírňují aglomeraci lože. Nedávné studie (Öhman et al, 2000) [104] uvádějí, že kaolinové druhy mohou adsorbovat druhy draslíku vedoucí ke zvýšeným teplotám aglomerace v důsledku snížené frakce taveniny, tj. obsah draslíku se ukládá v povlakové vrstvě. Navrhovaný mechanismus je použit v reakci (3), protože draslíko-hliníkové křemičitany mají vyšší teploty tavení než alkalické křemičitany.

4.1.6 Rozpad toxických stopových kovů při spalování biomasy/odpadu ve fluidním loži

Jedním důvodem nedávného rozšíření výzkumu o chování těžkých kovů bylo potvrzení zdravotního rizika v souvislosti s jejich toxicitou, stálostí a hromaděním v životním prostředí. Spalovací procesy obsahují významné riziko emisí znečišťujících látek do životního prostředí, protože paliva obvykle obsahují těžké kovy ve stopových koncentracích, u kterých bylo zjištěno, že nepříznivě ovlivňují lidské zdraví a životní prostředí.

Zdravotní riziko v souvislosti s toxickými kovy není spojeno pouze s jejich uvolňováním do palin, ale také na způsob, jak souvisí s poléhavým popílkem (Lind, 1999) [86].

V poslední době regulační orgány věnovaly pozornost uvolňování potenciálních toxických kovů. Novelizace Zákona 1990 o čistotě ovzduší U.S. EPA se zaměřila na 11 prvků (As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Mn, Pb, Sb, and Se) na potenciální kontrolu podle „maximální dosažitelné technologie kontroly“.

V současné době se v řadě zemí navrhuje specifická legislativa a snižování (Smith et al., 2000) [144].

Definice stopových kovů a těžkých kovů Martel (1999) [93] uvádí, že v literatuře není jednoznačná definice pro těžké kovy. Těžké kovy jsou obecně takové kovy, jejichž hustota je vyšší než 5 g/cm³ při 300K (chemická definice). S pokrokem v toxikologii kovů jsou těžké kovy obvykle definovány jako kovy s toxickými vlastnostmi. Obvykle tyto kovy jsou přítomny v palivech ve stopových koncentracích a proto se někdy tyto dvě definice překrývají. V disertační práci budeme hovořit o „toxických stopových kovech“. Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn (zkoumané prvky) patří v každém případě ke skupině těžkých kovů podle klasické chemické definice.

Spalování fosilního paliv je hlavním zdrojem emisí Hg, Ni, Sn, a V do životního prostředí a druhé největší jsou Sb, Cd, Se a Tl (Clarke et al, 1992) [24]. Zatímco emise z dalších odvětví, jako je spalování komunálního odpadu, jsou v současné době snižovány, emise ze spalování uhlí zůstávají buď konstantní nebo nejsou stejnou rychlostí snižovány.

To klade náležitý požadavek na získávání podrobnějších znalostí o chování stopových kovů při hoření a kombinovaném spalování uhlí a odpadu a potřebu stanovit potřebná opatření na snižování jejich uvolňování do ovzduší.

4.2 Mechanismy ovlivňující redistribuci těžkých kovů v produktech spalování

Během spalování se tedy do spalovacích komor dostávají společně s palivem i těžké kovy, které přecházejí do produktů spalování tj. do popele, popílku a do emisí. Dosavadní výzkumy v této oblasti ukazují, že většina těžkých kovů má tendenci koncentrovat se na malých částicích popílku a tuhých částicích emisí. Během spalování dochází tedy k jejich redistribuci v produktech spalování. V závislosti na fyzikální a chemické formě výskytu v palivu, těkavosti kovů, podmínkách ve spalovací komoře a transformačních mechanismech mohou těžké kovy opouštět ohniště ve formě par, jako část submikronových aerosolových částic nebo jako součást velkých nebo supermikronových částic (Morency et al, 2000 [11] ; Seames et al, 2000 ; Martinez-Tarazona et al, 1996).

Experimentální práce a teoretické úvahy vysvětlují toto obohacení v emisích a malých částicích popílku vypařováním a následnou kondenzací par kovů na povrchu malých částic, neboť mnoho kovů a jejich sloučenin je těkavých při teplotách v plameni. V plameni může rovněž docházet k homogenní nukleaci par kovů za vzniku zvláště jemného aerosolu s primární velikostí částic mezi 0,01 až 0,03 μm . Za plamenem se spaliny rychle ochlazují a velikost částic, tohoto kondenzací vzniklého aerosolu, roste koagulací. Po ochlazení mohou přesycené kovové páry kondenzovat na povrchu částic a pokud povrch není dostatečně přístupný tvoří jádra ve formě drobných částic (Davison et al, 1996) [30]. Tyto malé částice popílku nejsou následně efektivně zachycovány v elektrostatických odlučovačích nebo na filtrech, a proto jsou emitovány do atmosféry . Kromě toho některé kovy (např. Hg) unikají spolu se spaliny i v plynné formě (Yan et al, 1998 ; Seames et al, 2000) . Těkavost některých kovů a tím i jejich množství v emisích se rovněž zvyšuje při vyšším obsahu chloru v palivu tvorbou těkavých chloridů (Ljung et al, 1997) [10]. Uvolnění kovů z tuhé fáze a následné odpaření - uvolnění do plynné fáze v ohništi, jehož množství závisí na formě prvku vstupujících do spalovacího procesu pokud je vázán na organickou hmotu, pak v velkou pravděpodobností dojde k jeho odpaření v případě, že nedojde k jeho interakci se zbytkovým podílem popela. Těkavost kovových sloučenin přítomných v popelu (hlavně oxidy, protože sulfidy se všeobecně také oxidují na oxidy). Po vypaření v horké zóně spalovací komory pára kondenzuje při poklesu teploty na povrchu pevných částic. Menší částice mají větší povrch a proto větší podíl páry kondenzuje na

jejich povrchu. Tyto mechanismy mohou vysvětlit některé případy , ale nemohou být brány jako obecné např. laboratorní studie těkavosti kovů během spalování uhlí dávají jiné výsledky než provozní měření, speciálně u Zn a Pb byla v laboratoři nalezena významně nižší těkavost než odpovídající průmyslovým výsledkům.

4.2.1 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů v produktech spalování

Mezi hlavní faktory jenž mají vliv na redistribuci kovů v produktech spalování patří:

- ✓ Teplota v ohništi
- ✓ Forma výskytu těžkých kovů v palivu
- ✓ Obsah chloru a síry v palivu, vlhkost paliva
- ✓ Obsah kyslíku ve spalínách tj. redukční nebo oxidační podmínky spalování
- ✓ Doba setrvání částic v ohništi
- ✓

4.2.2 Typ kotle

Jedním z faktorů jenž ovlivňují množství emisí těžkých kovů je způsob jakým je palivo spalováno např. ve fluidním loži je dosahováno nižších spalovacích teplot a tím se snižuje těkavost kovů. Dalšími faktory snižující emise kovů z těchto kotlů jsou zvýšený tlak v kotli, jenž zvyšuje bod varu těžkých kovů, velikost částic uhlí, která je vyšší než v tradičních ohništích a tím vznikají větší částice popílku, jenž neobsahují tolik kovů. Dále může ve fluidním kotli docházet k absorpci kovů do přidávaného vápence. (Helble et al, 1996).

PRAKTICKÁ ČÁST

5. SPALOVACÍ ZAŘÍZENÍ, PARAMETRY SPALOVÁNÍ

5.1 Parametry spalovacích zařízení

Kotel K 11

Parní kotel s cirkulující fluidní vrstvou je bubnový kotel s přirozenou cirkulací. Membránové stěny fluidní spalovací komory i druhého tahu jsou plynotěsné.

Fluidní rošt, tvořící dno ohniště je opatřen dýzami primárního fluidizačního vzduchu, sekundární vzduch je přiváděn nad roštem v šikmé spodní části ohniště, izolované tepelnou keramickou vyzdívkou.

Spaliny z ohniště vystupují dvěma izolovanými kanály do dvou nechlazených cyklonů, z nichž se odloučené tuhé části vrací přes fluidní uzávěry (sifony) zpět do fluidní vrstvy ve spodní části ohniště. Z cyklonů vystupují spaliny izolovanými kanály do horní části druhého tahu kotle, kde jsou situovány teplosměnné plochy přehříváku a ohříváků vody. Druhý tah je ukončen regenerativním ohřívákem vzduchu (Ljungstrom). Přebytek popela z fluidní vrstvy je odváděn třemi fluidními třidiči popela, z nichž hrubší frakce nad 3 mm je vynášena celkem šesti chlazeným šnekovými dopravníky a dvěma šikmými dopravníky do zásobníku, ze kterého je pak popel pneumaticky odváděn do sila popela mimo kotelnu.

Únos z kotle je odlučován v látkovém (rukávovém) filtru a dopravován rovněž pneumaticky stejně jako popel ze tří fluidních třidičů a výsypky pod druhým tahem do popelových zásobníků.

Název	Hodnota	Jednotka
Jmenovitý parní výkon	350	t/h (97,22 kg / s)
Teplota páry	505	°C
Tlak páry	9,42	MPa
Teplota nap. vody	165	°C
Palivo - hnědé uhlí	12÷14	MJ/kg
Najížděcí a stabilizační palivo - zemní plyn	36	MJ/Nm ³

Jedná se o atmosférický fluidní kotel s cirkulující fluidní vrstvou, jednobubnový, strmotrubný s přirozenou cirkulací vody, dvoutahový s přehřívákovým systémem a regulací přehřáté páry vstřikováním napájecí vody. První i druhý tah kotle je sestaven z membránových plynotěsně svařených stěn. Spalovací komora je ve spodní části rozdělena klínem na dva spalovací prostory – kotle má dvě trysková dna.

Kotel je řešen jako samonosný – komorové rámy spalovací komory a konvenčního tahu jsou položeny na pružinových svazcích, svazky jsou přivařeny na ocelové plotny, kotveny do betonových základů kotle. Celý kotel dilataje vzhůru.

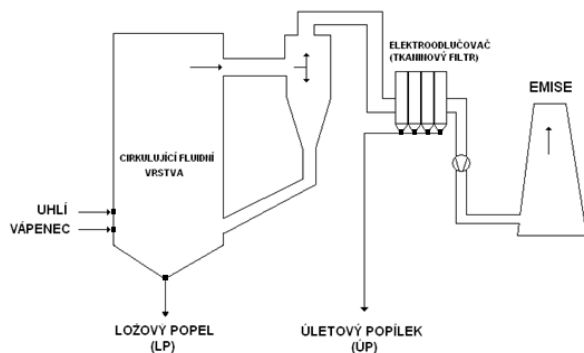
Kotel K 12

Název	Hodnota	Jednotka
Jmenovitý parní výkon	350	t/h (97,22 kg / s)
Teplota páry	505	°C
Tlak páry	9,42	MPa
Teplota nap. vody	165	°C
Palivo - hnědé uhlí	12+14	MJ/kg
Najížděcí a stabilizační palivo - zemní plyn	36	MJ/Nm ³

6. ODBĚR A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Spalovací zkoušky probíhaly v elektrárně Tisová, kde byly odebrány (1. sada spalováno hnědé uhlí a 2. sada spalování hnědé uhlí a alternativní palivo). Elektrárna je vybavena atmosférickým cirkulujícím fluidním kotlem a jako zařízení pro záchyt pevných emisí byl použit tkaninový filtr. V elektrárně proběhlo spalování uhlí společně s vápencem, který byl přidáván přímo do spalovací komory za účelem odsiřování emisí.

V pravidelných časových intervalech byly odebrány celkové vzorky hnědé uhlí (U), alternativního paliva (TAP), vápence (V), ložového popela (LP) a úletového popílku (UP).



Obr. č. 2 Schéma spalovacího zařízení v elektrárně Tisová s vyznačením odběrových míst pro vzorky.

- Uhří** - ze všech provozovaných podavačů surového paliva do drtičů 1,5 kg každých 15 minut, po promíchání a kvartaci vyčleněn reprezentativní vzorek o hmotnosti cca 5 kg.
- TAP** - z určeného místa odběru, kvartováním získán průměrný vzorek cca 3 kg.
- Vápenec** - ze zásobníku vápence 1 kg každou hodinu, kvartováním získán průměrný vzorek (asi 1 kg).
- Úletový popílek** - z obou redlerů pod výsypkami látkového odlučovače 1 kg každých 15 minut, z takto získaného celkového vzorku bylo dále kvartací vyčleněno množství cca 5 kg.
- Ložový popel** - z chladiče ložového popela při stanovení popelové bilance 2 kg každou hodinu, průměrný vzorek (asi 5 kg) byl získán po promíchání a opakované kvartaci.

6.1. Příprava vzorků hnědého uhlí

- v laboratoři necháno přirozeně vyschnout cca % vlhkosti
- namleto pomocí laboratorního mlýnu > 2,0 mm

6.2. Příprava vzorků ložového popele a úletového popílku

Z celkových vzorků LP a UP pak byla kvartací vyčleněna jejich část, která byla dále rozdělena síťováním (na dvou sítích o rozdílné velikosti ok) vždy na 3 zrnitostní frakce, a to takto:

LP:	< 0,4 mm,	0,4 – 2,0 mm,	> 2,0 mm
UP:	< 0,04 mm,	0,04 – 0,09 mm,	> 0,09 mm.

Z jiné části každého vzorku LP (rovněž vyčleněné z celkového vzorku LP kvartací) byly dále ručně vyseparovány částice **nedopalu**, tj. nespáleného organického podílu uhlí.

6.3 Příprava vzorků technického alternativního paliva

Pro rozmanité složení TAP bylo velmi obtížné vytvořit laboratorní vzorek. Bylo zapotřebí technicky vyspělých kryogenních mlýnů, které se v současnosti nenácházejí na území severní Moravy, proto přípravu TAP zajistila německá firma Retsch, ve svých výzkumných laboratořích. Firma použila pro předúpravu střížný mlýn SM 100 a na finální úpravu do požadované velikosti ultraodstředivý mlýn ZM 200 .

7. MĚŘÍCÍ PŘÍSTROJE, METODY MĚŘENÍ

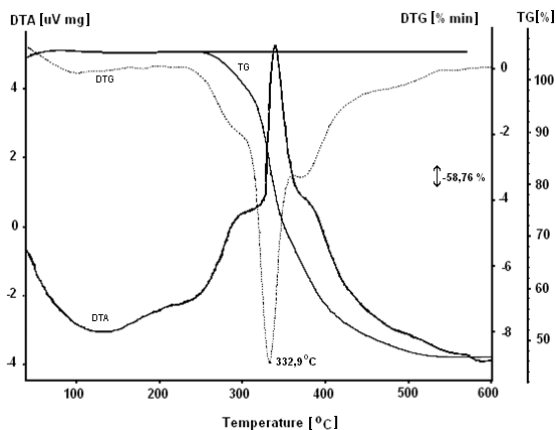
- **vypočtení reakční kinetiky** - Termogravimetrická analýza (TGA)
- **studium ložového a úletového popele, prvkové složení** - Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)
- **vyhodnocení fázového složení popelovin** - Rentgenová difrakční analýza (XRD)
- **studium morfologie vzorků** - Elektronový mikroskop
- **určení specifického povrchu** - Rtuťový porozimetr

7. 1. Výpočet reakční kinetiky – Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrie je experimentální metoda, která je založená na plynulém sledování hmotnosti zkoumaného vzorku při jeho ohřevu. Podle způsobu ohřevu vzorku hovoříme o termogravimetrii izotermní nebo neizotermní, při níž se ohřev děje za plynule stoupající teploty. Teplota se obvykle zvyšuje lineárně s časem. Výsledkem měření je TG křivka, která vyjadřuje závislost změny hmotnosti na teplotě (popřípadě čase). Podává informace o složení výchozího vzorku, o jeho tepelné stálosti nebo tepelném rozkladu i o produktech, jež při rozkladu vznikají.

Pro analýzu byl použit termogravimetr značky NETZSCH STA 409 EP. Jedná se o TG křivky hnědého energetického uhlí, TAP a směsi hnědého energetického uhlí a TAP v poměrech 5, 10 a 50 %hm.

➤ **TG křivka hnědého energetického uhlí**

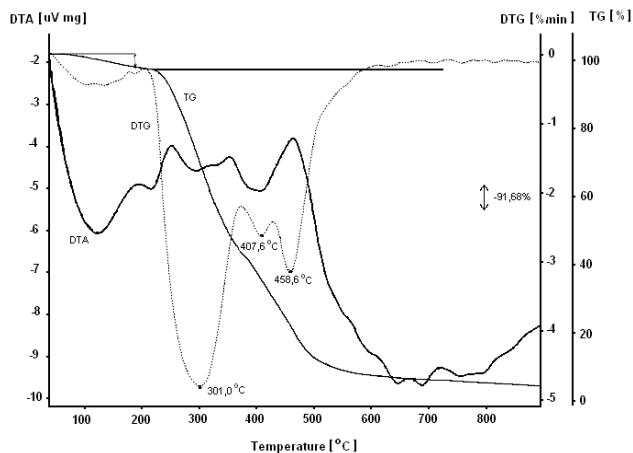


Obr. 3TG křivka hnědého uhlí

Oxidace hnědého uhlí probíhá v teplotním intervalu (250 - 600 °C) oxidace má jednoduchý průběh. Analýzou křivek lze rozlišit pouze dva překrývající se děje. Děj při nižších teplotách (250 - 350 °C) odpovídá oxidační pyrolýze složek uhlí doprovázené uvolněním prchavých látek a jejich oxidace v plynné fázi. Vzniklý polokoks je pak následně oxidován při vyšších teplotách (2. děj, 350 - 600°C).

Děj	Teplota T [°C]	Aktivační energie EA [kJ mol ⁻¹]	Frekvenční faktor A (1/s)
1. proces	250 - 350	155	1,445 * 10 ¹¹
2. proces	350 - 600	60	1,148 * 10 ²

➤ **TG křivka alternativního paliva**



Obr. č 4 TG křivka technického alternativního paliva

Oxidace technického alternativního paliva probíhá v teplotním intervalu (250 - 600 °C) oxidace má složitější průběh z důvodu různorodosti obsahu měřeného vzorku. Analýzou křivek lze rozlišit pouze jeden složený děj. Děj při teplotách (301 - 459 °C).

Děj	Teplota T [°C]	Aktivační energie EA [kJ mol ⁻¹]	Frekvenční faktor A (1/s)
1. proces	200 - 350	70	1,047* 10 ⁴
2. proces	350 - 600	55	2,466* 10 ¹

7.2 Studium ložového a úletového popele, prvkové složení - Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Hodnocení prvků pomocí organické nespálené části (nedopalu) uhlí přítomné v popelech, přináší nový na studovanou problematiku. Hodnocení chování prvků v uvedeném spalovacím zařízení je založeno na porovnání obsahů prvků v uhlí, nedopalu (ručeně vyseparovaného z popela) a popelu, čímž je možné sledovat postupné vyhořívání uhelné částice přes nedopal až po konečný produkt spalování – popel. Vyhodnocení prvků bylo provedeno ze spalování samotného uhlí a srovnáno s vyhodnocením prvků ze spalování hnědého uhlí a TAP.

Analýza majoritních složek i stopových prvků v pevných vzorcích byla provedena metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie použitím energiově disperzního spektrofotometru SPECTRO XEPOS.

7. 3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Kvantifikace pomocí této analýzy je založena na modelování difrakčních spekter s použitím strukturních dat (mřížkové parametry, pozice atomů ve struktuře, prostorová grupa, obsazovací faktory, atd.) pro jednotlivé minerály s následným porovnáním s naměřeným difrakčním záznamem pomocí vícerozměrné regrese. Ze strukturních dat vypočtených difrakční záznam se při analýze upravuje pomocí různých algoritmů.. Výsledkem výpočtu jsou jak tzv. šalovací faktory (odpovídající podílům jednotlivých fází ve vzorku), tak i zpřesněná strukturní data pro jednotlivé fáze a také velikosti jejich krystalitů (krystalových domén), případně mikronapětí v nich.

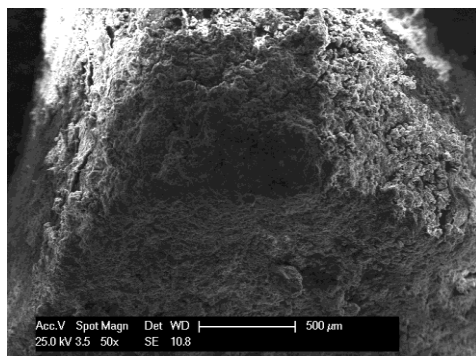
Měření minerálního složení uhlí a popelů probíhalo na modernizovaném, plně automatizovaném difraktometru BRUKER D8 ADVANCE s parametry: generátor Krystalloflex K780 (50kV, 60mA), zdroj záření Co lampa, scintilační a pozičně citlivý detektor, měření v módu "Grazing incidence", vysokoteplotní komora (mri basic - ohřev do 1600°C). Pro kvantitativní vyhodnocení byla dále použita databáze difrakčních dat

PDF – 2, verze 2004.

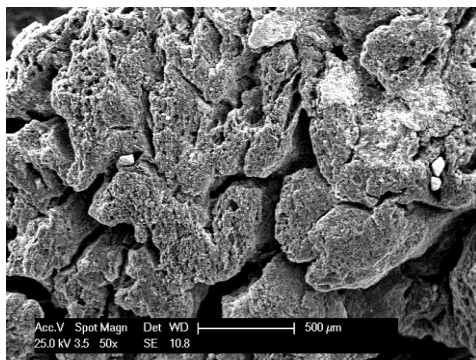
7. 4 Zkoumání struktury vzorků – Elektronový mikroskop

K detailnímu pozorování jednotlivých struktur zkoumaných vzorků byl použit řádkovací elektronový mikroskop SEM PHILIPS XL – 30.

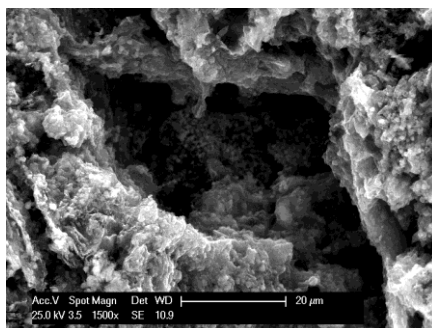
Obrázky (5-8) jsou znázorněny snímky částic hnědého uhlí, nedopalu, ložového popele při spalování hnědého uhlí při zvětšení 50 X a 1500 X.



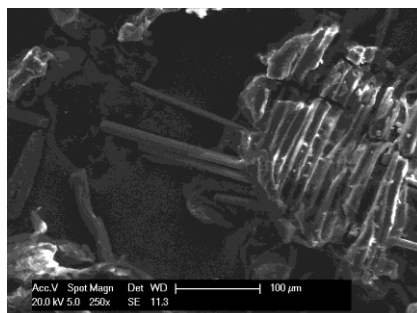
Obr. č 5 Snímek uhlí při 50 X zvětšení



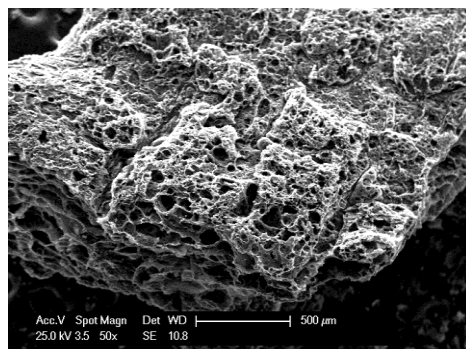
Obr. č 6 Snímek nedopalu při 50 X zvětšení



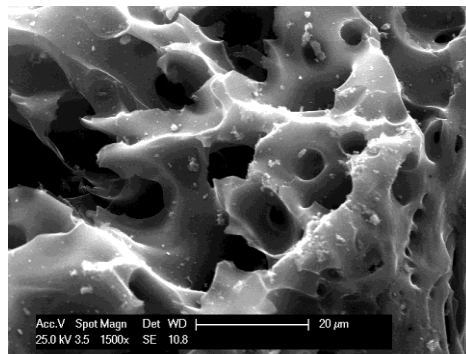
Obr. č 7 Snímek nedopalu při 1500 X zvětšení



Obr. č 8 Snímek tuhého alternativního paliva při 1500 X zvětšení



Obr. č 9 Snímek nedopalu při 50 X zvětšení



Obr. č 10 Snímek nedopalu při 1500 X zvětšení

7.5 Stanovení pórovitosti - Rtuťový porozimetr

Ke stanovení míry pórovitosti a určení specifického povrchu byl použit, SORPTOMATIC 1990 (Thermo Finnigan). Ke stanovení míry pórovitosti velkými póry byl použit rtuťový porozimetr Mictrometritics – AUTOPHORE IV.

8 SHRnutí

Kombinovaném spalování energetického hnědého uhlí a technického alternativního paliva do 10 % hmotnostně výrazně neovlivňuje chování spalovacího procesu, chování majoritních a minoritních prvků potvrzuje zjištění získané v souladu se studovanou literaturou uvedenou v této disertační práci.

Jedním z faktorů, jenž ovlivňují množství emisí těžkých kovů je způsob, jakým je palivo spalováno. Např. ve fluidním loži je dosahováno nižších spalovacích teplot a tím se snižuje těkavost kovů. Dalšími faktory snižujícími emise kovů z těchto kotlů jsou zvýšený tlak v kotli, jenž zvyšuje bod varu těžkých kovů, velikost částic uhlí, která je vyšší než v tradičních ohništích a tím vznikají větší částice popílku, jenž neobsahují tolik kovů. Dále může ve fluidním kotli docházet k absorpci kovů do přidávaného vápence.